(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特··**月200** i - 57234 (P2001 - 57234A) (43)公開日 平成13年 2 月27日 (2001. 2. 27)

(51)InLCL' 歳別高号 FI テーブコード(参考) H01M 10/40 H01M 10/40 A 5 H003

1 M 10/40 H 0 1 M 10/40 A 5 H 0 0 3 4/58 4/58 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 8 頁)

(71)出頭人 000005887 (21) 出願番号 特願平11-232211 三井化学株式会社 (22) 出版日 平成11年8月19日(1999.8.19) 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 (72)発明者 桧原 昭男 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三 井化学株式会社内 (74)代理人 100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名) Fターム(参考) 5H003 AA03 AA04 BA07 BB01 BB12 BD00 BD04 5H029 A 104 A 105 AK02 AK03 AK05 AK16 ALOB ALO7 AMO2 ANO3 AMO4 AMO5 AMO7 CTO8 CT16 CI28 E111 HI01 HI17

(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池の高温保存特性を改良した非 水電解液、またその非水電解液を使用して電池寿命を向 上した二次電池を提供すること。

非水溶媒とリチウム塩とを含む非

【解決手段】

水電解液であって、その非水電解液の漏れ電流値を天然 黒顔1 m x 当たり0.25 m A以下とした。そのような 井木電解液は、非小溶像として環状およびくなは錆状 炭酸エステルにジビニルエチレンカーボネート、無水マ レイン酸、イソシアヌル酸トリ(カルボキンエチル)の ような電気化学的に分解されらに電解液は整端性にな る添加剤を配合した混合溶媒を用いることによって得る ことができる。また、リチウムイオンをドーピング・配 ドーピングできる炭素材料の負額、正極、および前記の 非水電解液から構成されたこと電流の

【特許請求の範囲】

【請来項1】非水溶螺とリチウム塩とを含む非水電解液 であって、その非水電解液は次の制定方法で求められる 潮れ電流値が天然黒絹1mg当たり0.25μA以下で あることを特徴とする非水電解液。

(漏れ電流値の測定方法)天然里鉛を活物質とする電極、 および金属リチウムを活物質とする他力の電極とから構 成される電気化学系中に、非本電解後を天規盟自1g に対して3gを介在させ、この素子に60℃で0.01 Vを印加し、電圧印加環結から25時間核に流れる電流 値を測まして流れる電流

【請求項2】前記の非木溶媒が、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルと、電気化学的に分解された時に電解なに難溶性になる化合物とからなることを特徴とする請求項1に記載の非木電解液。

【請求項3】前記の非水溶媒が、環状検酸エステルおよび/または錆状炭酸エステル95-99.99重量% と、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる 化合物0.01~5重量%とからなることを特徴とする 請求項1または2に記載が非未常解液。

【請求項 4】前記の電気化学的に分解された時に電解液 に難溶性になる化合物が、ジビニルエチレンカーボネー ト、ビニルエチレンカーボネート、無水でレイン酸、無 ホフタル酸、フェニレンジ (メチルカーボネート)、ジ ビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル ル、およびイソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシエチル) からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物で あることを特致とする請求項2または3に記載の非水電 解液。

【請求項5】リチウムイオンをドービング・脱ドービン グできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記請求項 1~4のいずれかに記載の非水電解液とを含むことを特 巻とする非水電解液 と変わる

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、非水電解液および非水電 解液二次電池に関し、より詳細には、電池寿命を向上さ せた非水電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

[0002]

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電 圧かっ流にネルギー端度を有しており、また貯蔵性など の信頼性も高加ことから、足中阻電機器の温波して 広く用いられている。中でも、このような非水電解液を 用いたこと電池の代表的存在は、リチウムイオン二次電 池である。

【0003】そのリチウムイオン二次電池に使われる電 解液としては、プロビレンカーボネート、エチレンカー ボネートなどの高誘電率を有するカーボネート化合物を 溶媒とし、あるいはジエチルカーボネートなどの低粘度 カーボネート化合物との混合溶媒とし、それにLiB F_4 、LiP F_6 、LiC1O $_4$ 、LiAs F_6 、LiC F_3 SO $_3$ 、Li $_2$ Si F_6 などの電解質を溶解した溶液が多用されている。

【0004】また、リチウムイオン二次電池の負極とし ては、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が主に用 いられており、具体的には黒鉛質炭素材料と非晶質炭素 材料とに分類されている。黒鉛質炭素材料は、その(0 02) 面の面間隔が0.34 nm以下の高結晶性材料で あって、非晶質炭素材料は、(002)面の面間隔が 0.34nmを越える材料である。黒鉛質炭素材料を使 用したリチウムイオン電池は、充放電電圧の変化が小さ い、比重が大きいため体積当たりの放電容量が大きいな どの利点を有しており、一方非品質炭素材料を使用した リチウムイオン電池は、重量当たりの放電容量が大き い、充放電サイクル特性に優れるといった利点がある。 【0005】このような電解液と負極とを使用した電池 では、初回充電時に溶媒の還元分解反応がおこり易く、 その時の充放雷効率が低下しがちである。特に、異鉛な どの高結晶性炭素材料を負極に使用し、非水溶媒として プロピレンカーボネートやブチレンカーボネートを用い ると、充電時に溶媒の還元分解反応が激しく起こり、リ チウムイオンの黒鉛への挿入反応がほとんど進行しない ことがある。

【0006】このために、非永溶線として常温では固体であるが、環元分解反応が継続的に起こりにていエチレンカーボネートをプロビレンカーボネートに混合たり、電解液中のプロビレンカーボネートの含有量を制限する等の処方がとられている。それによって非永溶線の電元分解反応が削えられ、初回充が電時の充放電効率の改良が図られてきた。しかし、高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合に起こりやすい、減少な還元分解反応に超因すると思われる電池寿命の低下に対しても対策が認めないいる。

【007】電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させる方法として、電解費に各権の活動和を加える方法が埋塞されている。一般に、電極上での電解流の電気分解反応と同時に並列して起こる電極への充放電反応量は非常に決さいので、電気分解反応と同分解電流に充放電流による分解電流は充放電流に埋むれてしまい、電気化学的安定性を評価するサイクリックボルタンメトリー等の通常の方法では、電極上での微少な電気分解反応を正確に測定することはできない。従って、どのような種類の流流和部がいかなる作用で電極上の微少な電気分解反応を即制し、電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させるのか、未だが長めれていないのが現状である。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、電池 の高温保存特性等を改良した非水電解液を提供するこ と、およびその非水電解液を使用して電池寿命を向上さ せた二次電池の提供を目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、非水 溶媒とリチウム塩とを含む非木電解液であって、その非 水電解液は次の測定方法で求められる漏れ電流値が天然 黒鉛1 mg当たり0.25µA以下である非水電解液に 関する。

[0010] (銀化電流値の測定方法)天然里頻を活物質とする電極、金属リチウムを活物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛1gに対して3gを介在させ、この素子に60℃で0.01×を印加し、電圧印期開始に流れる電流磁差測定し、その機を漏れ端流値とする。

[0011] 前記の非本密様としては、環状接触エステルと、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ボニルエナレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ(メチルカーボネート)、ジビニルスルホン、イソシアス 解告リカルボキシエチル、イソシアスル酸トリ(アクリロイロキシエチル)のような電気化学的に分解された時に電解液に、非溶性になる化合物とから頻度されていることが好ましい。また、電解液に溶解するリチウム塩としては、LiPF。LiBF、等が望ましく、その濃度はの.1~3(モル/1)の範囲が得まり、

【0012】また本発明は、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記の非水電解液とを含む非水電解液二次電池に関するものである。

[0013]

【発明の具体的説明】次に本発明に係わる非水電解液お よびそれを用いた二次電池の各構成について具体的に説 明する。

【0014】非 水 電 解 液

本発明に係わる非水電影液は、非水溶線と電解質として のリチウム塩とを含有する電解液であって、この非水電 解液を後途する方法で創修した時に観測される輸化電流 値が、天然期約1mg当たり0・25μA以下、好まし くは0・20μA以下、より好ましくは0・15μA以 下であることが望ましい。

【0015】正極と負換と非本電解液とからなる電気化 学業子に一定電圧を印加した時に流れる電流は、電気化 学業子の力能電反応に消費される電流と、電熱上での非 水溶媒の電気分解に消費される電流に大脚されるが、電 気化学業子に一定電圧を印加・つづける時間を長くする と、充放電に消費される電流値は徐々に小さくなり、近 似的にのに近づく。従って、一定時間、一定電圧を印加 レつづけた後に測定される電流値は、電池中の非本落 蝶の電気分解に消費される電流値は、電池中でのる。 【0016】従って、肺記した電流値は、電池中での表 気電電波が見切りにのに近づいた時の値であって、その 電流値が0.25 μA/m s 以下であると、電池中での 非水溶媒の分解が即制され、かつ電池特性に悪影響を与 える余分空間反応が起こりにくくなっており、その結果 電池の高温保存特性や充放電サイクル特性などが改良さ は、電池博力が加上する。それ核に、このよう定非水電 解徴は一次電池、二次電池用の電解液として好強であ る。この明細書では、この電流値を以降「漏れ電流値」 を呼える。

【10017】 漏れ電流値は、次に記す装置を用いて測定される。すなわち、電気化学来子を構成する一方の電性として、天然県路を活物領とする電極を用意する。天然県路を活物領とする電極を用意する。天然県路域は15mg以上とし、電極の目付け限は10~15mg/cm²程度とする。なお使用する天然県船は、表面処理を施したものは適切ではなく、また電気低学セルとして2週間以上の長期保存をしたり、の温保存チストを行ったものから再使用することも適切ではない。

【0018】もう一方の電極として、金属リチウムを活物質とする電極を用意する。両電板との間には、非水電 物質とする電極を用意する。両電板との間には、非水電 解液を含浸させた電気絶縁性の多孔膜を介在させると、 測定用の電気化学業子が出来上がる。非水電解液には、 電解質であるLiPF。が非水溶線に0、5~2、好ま しくは0、7~1、5 (モルノ1)の濃度で溶解してい る。ここで、電極と非水電解液との重量比率は、天然馬 給1に対して非水電解液との重量比率は、天然馬

【0019】このようにして製作された電気化学業子に、予めエージングしてから、60℃で0.01Vを印加し、25時間印加を経読する。印加と共にこの電気化学業子に流れる電流値、すなわち溺れ電流値は、図3にその一個を示したように徐々に減少し、15時間を燃えとほぼ一定値になる。従って、溺れ電流の測定は、60℃で0.01Vを印加し、印加開始から25時間後の測定値を求め、その測定値(μA)を天然黒鉛1mg当たりの値に換算し、その模算値を溺れ電流値(μA/mg)とする。

【0020】非水電解液の構成

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒にリチウム塩を 溶解させ、それが電解質として作用する電解液であっ て、使用される非水電解液は、前述の溝れ電流値が天然 黒鉛1mg当たり0.25μA以下に測定されるもので ある。

【0021】電解質として使用可能なリチウム塩として は、LiF、LiC1、LiBr、LiI、Li $_2$ S O_4 、LiOH、LiSO $_5$ CH $_3$ 、LiSO $_5$ Ce $_4$ CH $_5$ CH $_5$ 、LiDF $_6$ 、LiBF $_4$ 、LiClO $_4$ 、LiAsF $_6$ 、Li $_2$ SiF $_6$ 、LiC $_6$ F $_5$ SO $_3$ 、LiC $_8$ F $_{17}$ SO $_5$ などのリチウム塩が添けられる。

【0022】また、次の一般式で示されるリチウム塩も

使用することができる。LiOSO₂R₃、LiN (SO₂ R₈) (SO_2R_{11}) (SO $_2R_{12}$) (LiC (SO_2R_{11}) (SO $_2R_{12}$) (SO_2OR_{14}) (SO₂ OR₁₅) (ここで、R₃ \sim R₁₈は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数1 \sim 6oN \sim Dルオロアルキル港である)。これよのリナウム塩は単碘で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ、混合して使用してもよく、また2種以上を組み合わせ、混合して使用してもよい。

【0023】これらの内、LiPF $_5$ 、LiBF $_4$ 、LiOSO $_5$ R $_5$ 、LiN(SO $_5$ R $_5$)(SO $_2$ R $_{12}$)、LiC(SO $_2$ R $_{11}$)(SO $_2$ R $_{12}$)(SO $_2$ R $_{13}$)、LiN(SO $_2$ OR $_{14}$)(SO $_2$ OR $_{15}$)が好ましく、さらには、L1PF $_5$ 、LiBF、が扱り好ましく使用される。

【〇〇24】身米溶熱としては、炭酸エステルの他、 繊酸メチル、繊酸エチル、紫酸プロビル、酢酸メチル、 酢酸エチル、酢酸フロビル、プロビオン酸メチル、プロ ピオン酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル、 リン では、ガチルなどのりン酸エステル、 ジメトキシエタ ンなどの鎖状エーテル、 デトシドロフランなどの螺 ポエーテル、 ジメチルホルムアミドなどのガアミド、 メチルーN、Nージメチルカーバメートなどの鎖状カー バメート、アーブチロラクトンなどの環状エステル、

スルホランなどの環状スルホン、 Nーメチルオキサ ゾリジノンなどの環状カーバメート、 Nーメチルピロ リドンなどの環状アミド、 N, Nージメチルイミダゾ リドンなどの環状ウレア等の溶媒や、これらの混合物を 使用することができる。

【0025】これらの押水滞線の中でも、電気化学的交 定性の点から、炭酸エステルまたは鱗状カルボン酸エス テルが望ましく、さらには、環状炭酸エステルの 酸エステルであることが望ましい、環状炭酸エステルの 例としては、エチレンカーボネート、プロビレンカーボ ネート、1、2ープチレンカーボネート、2、3ープチ レンカーボネート、1、2ーペンチレンカーボネート、 2、3ーペンチレンカーボネートなどが挙げられる。 が炭酸エステルとしては、ジスチルカーボネート、メチル エチルカーボネート、ジェチルカーボネート、メチル アロビルカーボネート、メチルイソプロビルカーボネート、 、エチルプロビルカーボネート、メチルイ

【0026】環状炭酸エステルと鏡状炭酸エステルとは、両者を混合して使用することが望ましく、その時の混合割合は、重量%で表して、環状炭酸エステル:鎖状炭酸エステルが5:95~95:5、好ましくは20:80~60:40である。

【0027】また、木売明に係わる非水電解除には、前 記の非水溶媒に加えて、溶媒に可落性の少量の溶加剤を 混合することが望ましい。そのような添加剤をしては、 電気化学的に分解された時に電解液に理溶性になる化合 物であって、例えば、炭素・炭素二重結合のような多重 結合を育する不能和化合物や、イソシアヌル種エステル 類のように分子内に複数の反応点を有する化合物等を好 適に使用することができる。

【0028】具体例として、次の化合物を挙げることが できる

(a) ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレン カーボネート、アクリロイロキシスチルエチレンカーボ ネート、メタクリロイロキシメチルエチレンカーボネー ト、フェニレンジ(メチルカーボネート)のような三重 絵会を有する不飽和カーボネート化会物

(b)マレイン酸、無水マレイン酸、N-エチルマレイ ミド、フタル酸、無水フタル酸、スルホレン、ジビニル スルホンのような不飽和化合物

【0029】(c) イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ(メトキシカルボニルエチル)、イソシアヌル酸トリ(メトキシカルボニルエチル)、イソシアヌル酸トリアルキル(アルキル基:メチル、エチル、プロビル)、イソシアヌル酸トリ(とドロキシエチル)、イソシアヌル酸トリ(グリシジル)、イソシアヌル酸トリ(グリウンブル)、イソシアヌル酸トリ(メタクリロイロキシエチル)、イソシアスル酸トリアリロイロキシエチル、イソシアスル酸トリアリエイン・スル酸トリアメルなのようなイソシアヌル酸トリアメルなトリビニル、イソシアメル酸トリアェルのようなイソシアヌル酸トステルで個

【0030】これらの中でも、ジビニルエチレンカーボ ネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン 酸、無水フタル酸、フェニレンジ (メチルカーボネー ト)、ジビニルスルホン、イソシアヌル酸トリカルボキ シエチル、イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシエチ ル)が存ました。

【0031】これらの添加網は、非水電解液中に、非水 溶媒95~99・99重量%、添加網0.01~5重量 %の網合になるよう添加混合されることが望ましい。こ の範囲中にあると、漏れ電流値を減少させる効果が失わ れ、電池の高温保存特性や充放電サイクルを向上させる ことができる。

【0032】電解質としてのリチウム場点前形の添加剤 含含む非水溶媒中に溶解され、0、1~3 (モル/リッ トル)、新生しくは0.5~2(モル/リットル)の濃 度和研に調製され、使用される。非水電解液には、必要 に応じて、次定神等の添加物を適宜加えることができ る。

【0033】これまでに説明した非水電解液は、リチウム塩を非水溶媒に溶解した溶液状態で使用することがリチウムイオン伝導度を高くする上で望まし、その溶液を多化性不溶性高分子に合浸した状態で使用しても、あいはその電源液で高分子等の影響で動同させたが高分子電解質の状態で使用しても、さらにはアルミナ、シリカなどの無機健財体に含度した状態で使用してもよい。 【0034】こ次電池 本発明に係わる二次電池は、負極活物質としてリチウム イオンのドーア、脱ドーアが可能な炭素材料を含む負極 と、正極と、削速の非水電解液とから構成をれている。 【00351負極活物質としては、リチウムイオンのドーア、脱ドーアが可能な炭素材料が使用され、その中で 望ましい炭素材料としては、大別して黒鉛質炭素材料と 非品質炭素材料としては、大別して黒鉛質炭素材料は、 その(002) 画の画間隔がの、34 nm以下の結晶性の 高い炭素からな材料であり、34 nm以下の結晶性の 高い炭素からな材料であり、34 nmとどのお信性の (02) 画の画間隔がの、34 nmを超える材料である。 サシーは多期が高く、具体和には、天然思想、メソフェ レーボンファイバー、メソフェーズカーボンマイク ロビーズ、その他種々の炭素を含む基質を2000で以 上で機成したもれる。

【0036】また正極を構成する正極活物質としては、 リチウムと漂移全域とからなる複合酸化物、例えばLi CoO_2 、LiMn O_2 、LiMn $_2O_4$ 、LiNi $_1C$ LiNi $_1C$ $O_{(1-2)}$ O $_2$ 、あるいは漂移全域酸化物や硫 化物、例えばMo S_2 、V $_2O_5$ 、Ti O_2 、Mn O_2 、あ るいは薄壁性高分子、例えばボリアコリンージスルフィ ド化合物を用いることができる。特にリチウムと遷移金 域とからなる複合酸化物が確ましい。

[0037] このような材料を用いた非水電解流一次電 地は、円筒型、コイン型、シート型、あるいは角型等の 形状に成形して使用することができる。代表例として円 筒型非水電解流二次電池を説明する。図16年の構造を 京すように、この電池は、負性無電体りに負極活物質を 塗布してなる正極2とを、非水電解液が注入されたセパ レータ3を介して参回し、この参回体の上下配線板4 を載置した状態で電池缶5に収納したものである。電池 缶5には、電池部7が封ロガスケットもを介してかしめ ることにより取り付けられ、モルぞも負極りード11お よび正極リード12を介して負極1あるいは正極2とて 気的に接続され、電池の負極あるいは正極2とて 機能している。

【0038】図1では、セパレータ3として多孔性の概 を使用しているが、電解質として、非水電解液で高分子 物質を影調させたゲル高分子電解質の場合や、非水電解 液をアルミナ、シリカなどの無機担持体に合浸させたも のの場合は、必ずしもセパレータは必要でない。

【0039】この電池では、正極リード12は、電流通 助用等板8を介して電池整了との電気的接続が図られて いる。電池の部の圧力が1男すると、電流運動用溶板8 が押し上げられて変形し、正極リード12が上記簿板8 と溶接された部分を残して切断され、電流が運動される ようなっている。

【0040】図2は、コイン型非水電解液二次電池の例である。この電池では、円盤状負極13、円盤状正極1

4、非本電解液を含むセパレータ15、アルミニウムまたはステンレスの板17、およびパネ20が、負極13、セパレータ15、正版14、アルミニウムまたはステンレスの板17、パネ20の順序で積層されている。各部品は、この積層状態で電池由16に収納され、電池 在盤19がガスケット18を介してかしめることにより取り付けられている。負極13、セパレータ15、正核 14としては、前記と同様のものが使用される。また電池由16、電池市温19、パネ20は、電解液で腐食されにくいステンレスなどの材質のものが使用される。【0041】

【実施例】次に実施例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はそれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】まず、天然黒鉛電極およびLiСοО。電 極を作製し、それを用いてLi一天然黒鉛電池およびL i CoO₂ー天然黒鉛電池を作製し、それぞれの電池に 付いて選れ電流値および充温展存材時を測定した。

【0043】《天然集紛電極の作製》場所質繁素材料として、天然無給(中越黒紛社製品、LF-18A)を準備し、この天然集紛粉末87 重量部と結審利のボリフッ化ビニリデン (PVDF) 13 重量部とを混合し、溶剤のNーメチルビロリジノンに分散させ、天然集紛合剤スラリーを興発した。この食食舎剤スラリーを厚き18μmの帯状網溶構の集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径14mmの円壁状に打ち抜いて、コイン状の天然期弱電極を得た。この天然無別電極を別の厚さは110μm、重量は20mg/φ14mmであった。

【 0044】 < LiCoO₂電極の作製>LiCoO ② (本程FMCエナジーシステムズ柱製品、HLC-2 1)90重量部、薬電材としての原始6重量部、アセチ レンブラック1重量部、おはが結業剤としてのボリフッ 化ビニリデン (PVDF)3 重量部とを混合し、溶剤の Nーメチルセロリジノンに分散させ、LiCoO₂合剤 スラリーを調製した。このLiCoO₂合剤スラリーを 厚き20μmのアルミ溶に途布し、乾燥させて徐、圧縮 成形し、これを直径13mmの円盤状に打ら抜いて、L iCoO₂電極を作製した。LiCoO₂合剤の厚きは9 のμm、重数435mg/413mmであった。

【0045] < Li - 天然県新電池の作製>図2 に示し た コイン型電池を作製した、すなわち、直径 1 4 mmの 天然県治電船 1 4、直径 1 6 mmで厚さ 0、3 mmの金 属リチウム着 1 3、および厚さ 2 5 μm、直径 1 9 mm の総多孔性オンワビレンフィルム製のセパレータ 1 5 を、ステンレス製の 2 0 3 2 サイズの電池缶 1 6 に、金 属リチウム着 1 3、セパレータ 1 5、天然県新電艦 1 4 の順序に積起した。

【0046】その後、セパレータ15に非水電解液0. 05mlを注入し、さらに厚さ1.5mm、直径15. 5mmのステンレス製の板17、およびバネ20を電池 缶16に収納した。最後にポリプロピレン製のガスケット18を介して、電池缶着19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型1:-天炭県鉛電池を作戦した。

【0047】<L.iCoO, - 天然県給電池の作製-直径13mmのLiCoO。電値14。直径14mmの天 採用鉛電筒13、および厚さ25μm、直径16mmの 能多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ15 を、ステンレス製の2032サイズの電池前16に、天 然黒鉛電極13、セパレータ15、LiCoO。電極1 4の順序に開闢した。

【0048】その後、セパレータ15に非水電解液0. 03mlを注入し、さらに厚さ1.2mm、直径16mmのアルミニウム製の板17、およびパネ20を電池店16に収納した。最後にポリプロビレン製のガスケット18を介して、電池布置19をかしめることにより、電池内の気能性を保持し、直径20mm、高さ3.2mのコイン型し100、一次燃料炉電池を作製した。

[0049] <漏れ電流値の規定>1.1 - 天然風熱電池の漏れ電流値測定に先立ち、次に記す条件でエージングを存む、表に記す条件でエージングを存む、表に記す条件でエージングを存む、表の体約0.6mA/cm²の電流を度で0Vまで放電した後0Vに保持して全放電時間を10時間とし、その体約0.6mス/cm²の電流密度で0Vまで放電した後0Vに保持して全が電時間を19時間とりまする。次に、約1.2mA/cm²の電流密度で0Vまで放電した後0Vに保持して全が電時間を5時間とし、その体約1.2mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電してから1.2Vに保持して全充電時間を5時間とする无效電操作を1サイクルとして、この操作のみをサイクトでか。

【0050】次に、この電池を60℃に昇温し、0.2 和名定電流 0.01℃定理圧の条件で全25時間放電 を続け、この時電池に流れた電流値を測定し、放電時間 に対する電流程の変化を追除した。25時間後の電流値 を漏れ電流値割算のために測定した。

[0051] <高温保存テストンしi - 天法県約電池の場合には、まず前記と同様の条件でエージングを行い、その後、後半部分の3サイクル目として2m人定電流、0.01 V定電圧の条件で全10時間の放電を行なった。次いで、この電池を60での恒温構に14日間保存した後、2m A定電流、1.2 V定電圧の条件で全5時間の充電を存なった。この時、高温保存前3サイクル目の放電容量に対する保存後の充電容量の批率を容量残在率に第50として求めた。この容量残存率に基づいて高温保存特性の準値を行った。この容量残存率に基づいて高温保存特性の準値を行った。この容量残存率に基づいて高温保存特性の準値を行った。この容量残存率に基づいて高温保存特性の準値を行った。

【0052】 LiCoo₂ - 天然黒錦電池の場合には、まず次の条件でエージングを行った。 すなあち。0. 5 MAの定電振の条件で、4. 2Vでの電流値が0. 05 MAになるまで空電し、その後1 m

Aの定電流 3. 0 Vの定電形の条件で、3. 0 Vでの 電流値が0. 05m Aになるまで放電した。次いで、1 MAの定電流 3. 85 Vの定電圧の条件で、3. 85 Vでの電流値が0. 05m Aになるまで充電を行った。 【0053】次いで、60 Cの恒温槽に1日間保存し、 その後、1 m Aの定電流、3. 0 Vの定電圧の条件で、 3. 0 Vでの電流値が0. 05m Aになるまで放電を行った。この時の、高温保存前3. 85 Vまでの充電容量 に対する、保存後の放電容量の比率を容量残存率(%) として求めた。

【0054】(実施例1) LiPFeを15.2g(100mmo1)を、エチレンカーボネート (EC、39.8重量%)。メチルカーボネート (DMC、59.7重量%) およびジビニルエチレンカーボネート (DVEC、0.5重型%) の混合燃料に溶解させて、25℃で100mlとし、LiPFe濃度 1 (mo1/1)の非水電解解を調製した。

【0055】この非水電解液について漏れ電流値を測定 した。図3からわかるように、Li一天然場解電池に流 れた電流、すなわち漏れ電流は15~25時間でほぼ一 定になり、25時間後の漏水電流値は、天然照射1mg 当たり0、22μAであった。また、Li一天然照射電 池の高温保存特性を調べ、容量残存率(%)を表1に記 線1,か

【0056】(実施例2)実施例1において、エチレン カーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DM C)およびジビニルエチレンカーボネート(DVEC) の混合網合を変えた以外は実施例1と同様に操作して満 れ電流値を測定した。また、この非水電解液をし1Co O₂一天洗黒鉛電池に適用し、容量液存率(%)を測定 して表1C例せて記した。

【0057】(実施例3~10) 実施例1において、ジ 世 ルエチレンカーボネートの代わりにビニルエチレン カーボネート、無木マレイン酸、無水フタル酸、フェニ レンジ (メチルカーボネート)、イソシアヌル酸トリカ ルボキシエチル、イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキ シエチル) およびジビニルスルホンをそれぞれ用いた以 外は実施例1と同様に行った。漏れ電流値を測定した結 駅を表1に記した。

【00581 (比較例1) 非水電解液として、エチレン カーボネート (EC、40重量%) とジメチルカーボネート (DMC、60重量%) の混合溶線を用いて以外は 実施例1と同様に行い、満れ電流値を測定し、表1に併せて記載した。さらに、Li 一天然黒鉛電池さまびLi に Coo_{2} 一天然黒鉛電池さまびLi で Oo_{2} 表1に記した。

[0059]

【表1】

ジバニルエチレンガーボネート			AND THE POST OF TH	「一」		(O/)
ルエチレンカーボネート	 EC	DMC	DMC : ※加利	(pt.A/mg)	電池A*	**日景觀
	39.8	59.7	0.5	0.22	0 6	1
	39. 2	58.8	2.0	1		88
ピニルエチレンカーボネート	39.8	59.7	0.5	0.24	1	1
無米マフィン製	39.8	59.7	0.5	0.22	1	1
重米フタル機	39.8	59.7	0.5	0.25	1	1
フェニァンジ (メデルカーボネート)	39.8	59.7	0.5	0.24		1
実施例 7 インシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9	59.9	0.2	0.22	1	9 7
イソシアヌル酸トリ (アクリロイロキシニエニ)	39.8	59.7	0. 5	0.23	-	ı
	39. 2	58.8	2.0	1	1	8 6
W 括金10 シカニラスラギン	39. 2	58.8	2.0	0. 20	1	06
	40	0.9	0	0.27	9.2	8 4
* 電池A:Li-天然黑	的無治					
	フェニンジ (メデルカーボネート) インシアスル酸トリカルボキンエテル インシアスル酸トリ (アクリロイロキ シェテル) 同上 ツビニルスルホン キー 電池A: Li - 天然照	39.00 39.00	39.28.88 39.28.89.89.89.89.89.89.89.89.89.89.89.89.89	29.8 59.7 7 89.8 59.7 7 89.8 59.7 7 89.8 59.7 7 89.2 58.8 88.8 88.8 88.8 88.8 88.8 88.8 88	399, 8 59, 7 0.5 399, 9 59, 9 0.2 399, 8 59, 7 0.5 39, 2 58, 8 2.0 40, 60	39. 8 59. 7 0. 5 0. 2 5

【0060】実施例1~10および比較例1の結果から、漏れ電流値が小さくなるほど、高温保存試験での容 曼張介率も高く、電池寿命が向上することがわかった。 【0061】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、漏れ電流値を天 然黒鉛1 m a 赤たり0.25 μA 以下としたので、電板 上での非水溶構の電気分解反応を最小限に抑制すること ができ、安定した非水電解液になっている。さらに、そ のような非水電解液を使用した二次電池は、高温保存特 性が向上しており、充数電サイクル特性の改良および電 港寿命の延長に寄与するものと思われる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる非水電解液を適用した円筒型 二次電池の断面図である。

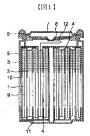
【図2】 本発明に係わる非水電解液を適用したコイン 型二次電池の断面図である。

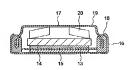
【図3】 放電時間(hr)に対する電池に流れた漏れ 電流値(µA)の変化を示すチャートである。 【符号の説明】

- 1、13·····負極
- 2、14・・・・正極
- 3、15・・・・セパレータ
- 5、16・・・・電池缶
- 7、19・・・・電池蓋 9・・・・・・・・ 負極集雷体

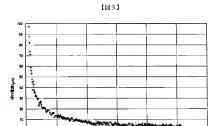
電池B: LiCoO₂−天然黒鉛電池

10・・・・・・正極集電体





[図2]



時間(hr)